

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001089606 A

(43) Date of publication of application: 03.04.01

(51) Int. Cl **C08L 21/00**
C08K 3/00
C08K 5/00
C08K 5/36

(21) Application number: 2000270072

(22) Date of filing: 06.09.00

(30) Priority: 07.09.99 DE 1999 19942620

(71) Applicant: BAYER AG

(72) Inventor: OBRECHT WERNER
JESKE WINFRIED

**(54) MICROGEL-CONTAINING RUBBER MIXTURE
WITH MASK BIFUNCTIONAL MERCAPTAN AND
VULCANIZED PRODUCT PREPARED
THEREFROM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber mixture which gives vulcanized products exhibiting an improvement of the level of modulus, a reduction

of the DIN abrasion and a reduction of heat build-up under dynamic stress.

SOLUTION: This rubber mixture contains at least one rubber having double bonds, at least one rubber gel, and at least one mask bismercaptan. A vulcanized product and a rubber shaped article are prepared from the rubber mixture.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-89606

(P2001-89606A)

(43)公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 L 21/00
C 08 K 3/00
5/00
5/36

識別記号

F I

マーク(参考)

C 08 L 21/00
C 08 K 3/00
5/00
5/36

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全12頁)

(21)出願番号 特願2000-270072(P2000-270072)

(22)出願日 平成12年9月6日(2000.9.6)

(31)優先権主張番号 19942620-1

(32)優先日 平成11年9月7日(1999.9.7)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デ-51368 レーフエル
クーゼン(番地なし)

(72)発明者 ヴェルナー・オブレヒト

ドイツ連邦共和国47447メールス、ペート
ホーフェンシュトラーセ4番

(72)発明者 ヴィンフリート・イエスケ

ドイツ連邦共和国51399ブルシャイト、イ
ルラーホーフ32番

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葵 (外1名)

(54)【発明の名称】マスクニ官能メルカプタンとのミクロゲル含有ゴム混合物、およびそれから製造された加硫生成物

(57)【要約】

【課題】モジュラス水準の向上、DIN摩耗の減少、
および動的応力下の熱ビルトアップの減少を示す加硫生
成物を与えるゴム混合物を提供する。

【解決手段】二重結合を含む少なくとも1種のゴム、
少なくとも1種のゴムゲルおよび少なくとも1種のマス
クビスマルカプタンを含んでなるゴム混合物、およびそ
れから製造された加硫生成物およびゴム賦形物品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】二重結合を含む少なくとも1種のゴム(A)、少なくとも1種のゴムゲル(B)および少なくとも1種のマスクビスマルカプタン(C)を含み、二重結合を含むゴム(A)の含量が100重量部であり、ゴムゲル(B)の含量が5~150重量部であり、マスク二官能メルカプタン(C)の含量が0.1~10重量部であり、要すれば充填剤およびゴム助剤を含むゴム混合物。

【請求項2】二重結合を含む少なくとも1種のゴム(A)、少なくとも1種のゴムゲル(B)および少なくとも1種のマスクビスマルカプタン(C)を含み、二重結合を含むゴム(A)の含量が100重量部であり、ゴムゲル(B)の含量が5~150重量部であり、マスクビスマルカプタン(C)の含量が0.1~10重量部であり、要すれば充填剤およびゴム助剤を含むゴム混合物を加硫することを含んでなるゴム物品を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ミクロゲル含有ゴムおよびマスクされた二官能メルカプタンに基づくゴム混合物、およびそれから得られる加硫生成物に関する。ミクロゲル含有ゴム混合物にマスク二官能メルカプタンを添加することにより、モジュラス水準の向上、過加硫後のDIN摩耗の減少、および加硫生成物における動的応力(Goodrichフレキソ計により測定)下の熱ビルアップの減少が達成される。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ミクロゲルの使用が、次の特許出願および特許に記載されている;EP405,216、DE4,220,563、GB1,078,400、EP432,405およびEP432,417。特許および出願EP405,216、DE4,220,563およびGB1,078,400は、二重結合を含むゴムとの混合物中におけるCR、BRおよびNRミクロゲルの使用を記載している。これらのミクロゲルの補強効果(モジュラス)は、技術的用途には充分でない。これは、それ自体、技術的に適切なモジュラス範囲を達成するのに多量のゲルを用いなければならないことを示している。これらの多量のゲル*40

NR:	天然ゴム
SBR:	スチレン/ブタジエンゴム
BR:	ポリブタジエンゴム
NBR:	ニトリルゴム
IIR:	ブチルゴム
HNBR:	水素化ニトリルゴム
SNBR:	スチレン/ブタジエン/アクリロニトリルゴム
CR:	ポリクロロブレン

【0008】しかしながら、二重結合を含むゴムは、DIN/ISO1629によるMゴムであって、飽和主鎖

に加えて、側鎖に二重結合を含むゴムを意味することも理解される。これらは、例えばEPDMを含む。

*により混合物の過充填が生じ、その結果、加硫生成物の引裂き強度が低下する。すなわち、充填剤含量が低いゲル含有ゴム加硫生成物のモジュラスを上昇させる手段を発見する技術的必要性があった。また、過加硫後のDIN摩耗の減少、および動的応力下の加熱(熱ビルアップ)の減少の技術的必要性もあった。

【0003】ゴムコンパウンド中のビスマルカプタンの使用が、EP432,405およびEP432,417に記載されている。これら特許出願の教示は、ゴムコン

10 パウンドの調製における1,2-ビス(N,N-ジエチルチオカルバノイルジスルフィド)エタンの使用、およびタイヤサイドウォールおよびタイヤトレッドのためのジチオエタンジイル橋を有する加硫生成物の有利な特性が得られることである。低充填剤含量のゲル含有ゴム加硫生成物のモジュラスの増加のためにマスク二官能メルカプタンを用いることは、その教示として記載されておらず含まれていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】マスク二官能メルカプタンを用いることにより、ミクロゲル含有加硫生成物の驚くほど高い補強効果が達成され、その結果として、ゲル充填の程度の減少が可能になることが見い出された。DIN摩耗の減少、特に、過加硫を引き起こす加硫条件下におけるDIN摩耗の減少および、動的応力下の熱ビルアップの減少も達成される。

【0005】すなわち、本発明は、二重結合を含む少なくとも1種のゴム(A)、少なくとも1種のゴムゲル(B)および少なくとも1種のマスクビスマルカプタン(C)を含み、二重結合を含むゴム(A)の含量が100重量部であり、ゴムゲル(B)の含量が5~150重量部、好ましくは20~100重量部であり、マスク二官能ビスマルカプタン(C)の含量が0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部であり、要すれば充填剤およびゴム助剤を含むゴム混合物を提供する。

【0006】二重結合を含むゴムは、DIN/ISO1629によりRゴムと呼ばれているゴムを意味すると解される。これらのゴムは、主鎖に二重結合を有する。例えば、それらは、以下のものを含む。

【0007】

【0009】ゴムゲル（B）は、以下のゴムを架橋することにより得られるゴム粒子（ミクロゲル）を意味する* 【0010】

B R :	ポリブタジエン
A B R :	ブタジエン／アクリル酸C ₁ ～4アクリルエステルコポリマー
I R :	ポリイソブレン
S B R :	スチレン含量が1～60、好ましくは2～50重量%である スチレン／ブタジエンコポリマー
X-S B R :	カルボキシル化スチレン／ブタジエンコポリマー
F K M :	フッ素化ゴム

【0011】

10

A C M :	アクリレートゴム
N R :	天然ゴム
N B R :	アクリロニトリル含量が5～60、好ましくは10～50重量%であるポリブタジエン／アクリロニトリルコポリマー
X-N B R :	カルボキシル化ニトリルゴム
C R :	ポリクロロブレン
I I R :	イソブレン含量が0.5～10重量%であるイソブチレン／ イソブレンコポリマー
B I I R :	臭素含量が0.1～10重量%である臭素化イソブチレン／ イソブレンコポリマー
C I I R :	臭素含量が0.1～10重量%である塩素化イソブチレン／ イソブレンコポリマー

【0012】

H N B R :	部分的および完全水素化ニトリルゴム
E P D M :	エチレン／プロピレン／ジェンコポリマー
E A M :	エチレン／アクリレートコポリマー
E V M :	エチレン／酢酸ビニルコポリマー
E C O :	エピクロロヒドリンゴム
Q :	シリコーンゴム
A U :	ポリエステルーウレタンポリマー
E U :	ポリエーテルーウレタンポリマー
E N R :	エポキシ化天然ゴム

またはこれらの混合物。

【0013】二重結合を含むゴム、特にC R、N R、N B R、B RおよびS B Rの架橋が好ましい。ミクロゲルは粒径が5～1000nm、好ましくは20～600nmである（DIN 53206によるDVN値）。その架橋故に、これらは不溶性であり、例えばトルエンのような適当な膨潤剤中で膨潤する。トルエン中のミクロゲルの膨潤指数（Q_i）は1～15、好ましくは1～10である。膨潤指数は、溶媒含有ゲルの重量（20000 rpmでの遠心分離後）および乾燥ゲルの重量から計算される：Q_i = ゲルの湿潤重量／ゲルの乾燥重量。

【0014】膨潤指数を決めるために、25mlのトルエン中で250mgのゲルを、振とうしながら膨潤させる。ゲルは遠心分離され、秤量され、次に、70℃で一定重量になるまで乾燥され、再び秤量される。

【0015】乳化重合および溶液重合により非架橋ゴム出生成物を調製することができる。天然ゴムラテックスのような天然産ラテックスを用いることもできる。

【0016】ラジカルにより重合され得る以下のモノマーが、乳化重合によるミクロゲルの調製において用いられる：ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、イソブレン、アクリル酸およびメタクリル酸のエステル、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロパン、2-クロロブタジエン、2,3-ジクロロブタジエンおよび、二重結合を含むカルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびイタコン酸、二重結合を含むヒドロキシ化合物、例えば、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシエチルおよびメタクリル酸ヒドロキシブチル、または、二重結合を含むエポキシド、例えば、メタクリル酸グリシルまたはアクリル酸グリシル。ゴムゲルの架橋は、乳化重合中に、架橋作用を有する多官能化合物と共重合することにより直接達成することができる。好ましい多官能コモノマーは、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル

酸トリアリル、1, 2-ポリブタジエン、N, N'-m-フェニレンマレイミド、2, 4-トルイレンビス-(メレイミド) および/またはトリメリト酸トリアリルのような、少なくとも2個、好ましくは2~4個の共重合性C=C二重結合を有する化合物である。さらに可能な化合物は、多価、好ましくは2~4価のC₂~C₁₀アルコール、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール-1, 2-ブタンジオール、ヘキサンジオール、2~20個、好ましくは2~8個のオキシエチレン単位を有するポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール、ソルビトールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、ならびに脂肪族ジオールおよびポリオールとマレイン酸、フマル酸および/またはイタコン酸とからの不飽和ポリエステルである。

【0017】乳化重合中のゴムゲルの架橋は、高い転化率になるまで重合を続けることにより、またはモノマー供給プロセスにおいて高い内部転化率において重合することにより行うこともできる。もう1つの可能性は、調整剤の不存在下において乳化重合を行うことでもある。

【0018】乳化重合後に非架橋または弱く架橋したポリマーを架橋するために、乳化重合中に得られるラテックスを用いることが最も良い。主として、この方法を、例えば、再結晶のような別の方法において可能である非水性ポリマー分散液に適用することもできる。この方法において、天然ゴムラテックスを架橋することもできる。

【0019】好適な架橋作用を有する化学物質は、例えば、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、ビス-(t-ブチルペルオキシソプロピル) ベンゼン、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン、2, 5-ジヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン、2, 5-ジヒドロペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ビス-(2, 4-ジクロロベンゾイル) ペルオキシドおよびt-ブチバーベンゾエートのような有機ペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリルおよびアゾビスシクロヘキサンニトリルのような有機アゾ化合物、ジメルカブトエタン、1, 6-ジメルカブトヘキサン、1, 3, 5-トリメルカブトトリアジンのようなジおよびポリメルカブト化合物、および、ビスクロロエチルホルマールと多硫化ナトリウムとのメルカブト末端反応生成物のようなメルカブト末端ポリスルフィドゴムである。後架橋を行うための最適温度は、もちろん、架橋剤の反応性に依存し、後架橋は、室温~約180℃の温度で、要すれば高められた圧力下に行うことができる（この点については、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第4版、第14/2卷、848頁を参照）。ペルオキシドが、特に好ましい架橋剤である。

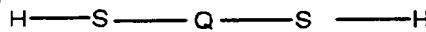
【0020】ミクロゲルを得るためのC=C二重結合を含むゴムの架橋は、米国特許第5, 302, 696号または米国特許第5, 442, 009号に記載のように、同時に、ヒドラジンによりC=C二重結合を部分的または完全に水素化しつつ、または、要すれば他の水素化剤、例えば、有機金属水素化物複合体を用いて、分散液または乳濁液中において行うことができる。

【0021】溶液重合により調製されるゴムを、ミクロゲルの調製のための出生成物として用いることもできる。これらの場合、適当な有機溶液中のこれらのゴムの溶液が出生成物である。ミクロゲルの望ましい寸法は、液体媒体中、好ましくは水中のゴム溶液を混合し、要すれば、界面活性剤のような適当な界面活性助剤を適当な装置により添加することにより達成され、それにより適当な粒径範囲のゴムの分散液が得られる。分散溶液ゴムを架橋するための手順は、エマルジョンポリマーのその後の架橋のために前述したものである。適当な架橋剤は前述の化合物であり、分散液の調製のために用いられる溶媒を、架橋前に、例えば蒸留により要すれば除去することが可能である。

【0022】マスクされたビスマルカブタン(C)は、以下の一般式で示される対応する非マスクビスマルカブタンから誘導される。

【0023】

【化1】



【0024】ビスマルカブタンは純粋な状態で用いることができるが、対応する混合物のスコーチに対する感受性も高い。スコーチに対する感受性の少ない混合物は、マスクされた状態のメルカブタンを用いることにより達成される。マスクされたビスマルカブタンは、以下の一般的構造式により示される。

【0025】

【化2】



ここで、Qはスペーサー基を表し、非マスクメルカブタンの水素原子は、適当な方法により置換基XおよびYにより置換される。

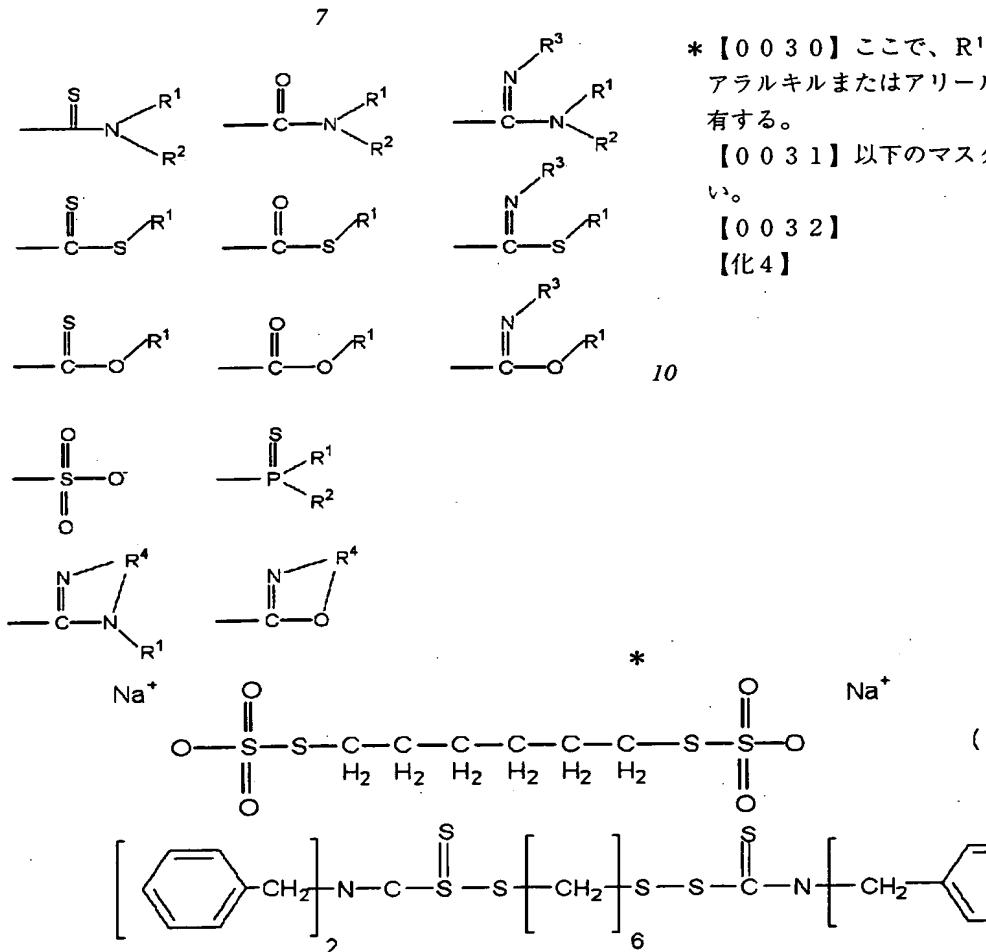
【0026】特に興味深いスペーサー基Qは、脂肪族、ヘテロ脂肪族、芳香族およびヘテロ芳香族炭化水素鎖(O, SおよびNのようないろいろな1~3個のヘテロ原子を有する)に基づく構造単位を有するものであり、鎖中の炭素数は1~20個、好ましくは1~12個である。

【0027】式中のS_uおよびS_vは硫黄橋であり、uおよびvは1~6の数を表し、u=v=2が好ましい。

【0028】好ましく挙げられる置換基XおよびYは以下のものである。

【0029】

【化3】



【0033】化合物(I)が特に好ましい。化合物(I)、すなわち1,6-ビス-(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンは、Vulcuren(登録商標)、VPKA9188(Bayer AG製)の名で市販されている。

【0034】二重結合を含むゴム(A)、ゴムゲル(B)およびマスクビスマルカブタン(C)からなる本発明のゴム混合物は、充填剤のようなさらなる成分を含むことができる。

【0035】本発明によるゴム混合物および架橋生成物を調製するための特に適当な充填剤は以下のものである。

【0036】カーボンブラック：ここで用いられるカーボンブラックは、フレームブラック、ファーネスブラックまたはガスブラックプロセスにより調製され、20~200m²/gのBET表面積を有し、例えば、SAF、ISAF、IISAF、HAF、FEFまたはGPFカーボンブラックである。

【0037】例えば、珪酸塩の溶液の沈殿またはハロゲン化珪素の炎加水分解により調製され、比表面積が5~1000、好ましくは20~400m²/g(BET表面積)であり一次粒径が5~400nmである高分散シリカ。シリカは、要すれば、Al、Mg、Ca、Ba、

ZnおよびTiの酸化物のような他の金属酸化物との混合酸化物とすることもできる。

【0038】珪酸アルミニウムおよび、珪酸マグネシウムまたは珪酸カルシウムのような珪酸アルカリ土類金属のような合成珪酸塩であって、BET表面積が20~400m²/gであり一次粒径が5~400nmであるもの。珪酸アルミニウムおよび、珪酸マグネシウムまたは珪酸カルシウムのような珪酸アルカリ土類金属のような合成珪酸塩であって、BET表面積が20~400m²/gであり一次粒径が5~400nmであるもの。

【0039】カオリンおよび他の天然産シリカのような天然珪酸塩。酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムのような酸化金属。炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムおよび炭酸亜鉛のような炭酸金属。硫酸カルシウムおよび硫酸バリウムのような硫酸金属。水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムのような水酸化金属。ガラス繊維およびガラス繊維製品(マット、ストランドまたはガラスミクロビーズ)。熱可塑性繊維(例えば、ポリアミド、ポリエステルおよびアラミド)。ポリクロロプレンおよび/またはポリブタジエンに基づくゴムゲル、または架橋度が高く粒径が5~1000nmである前述した全ての他のゲル粒子。

【0040】前記充填剤は、そのものとしてまたは混合

物として用いることができる。特に好ましいプロセスの態様において、それぞれ100重量部の非架橋ゴム当たり、10~100重量部のゴムゲル（B）、および要すれば0.1~100重量部のカーボンブラックおよび/または0.1~100重量部の淡色充填剤と一緒に用いられる。

【0041】本発明のゴム混合物は、例えば、架橋剤、反応促進剤、抗老化剤、熱安定剤、光安定剤、オゾン安定剤、加工助剤、可塑性、粘着付与剤、発泡剤、染料、顔料、ワックス、增量剤、有機酸、遮延剤、金属酸化物のようなさらなるゴム助剤、および、例えば、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ヘキサントリオール、ビスー（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドまたはゴム産業で知られている他の化合物のような充填剤活性剤を含むことができる。

【0042】ゴム助剤は、常套量で用いられ、その量は、特に目的の用途に依存する。通常量は、例えば、用いられるゴム（A）の量に基づいて0.1~50重量%である。

【0043】用いることができる常套の架橋剤は、硫黄、硫黄ドナー、ペルオキシドまたは架橋剤、例えば、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、1,2-ポリブタジエン、N,N'-m-フェニレンマレイミドおよび/またはトリメリト酸トリアリルである。さらに可能な化合物は、多価、好ましくは2~4価のC₂~C₁₀アルコール、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール-1,2-ブタンジオール、ヘキサンジオール、2~20個、好ましくは2~8個のオキシエチレン単位を有するポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、ならびに脂肪族ジオールおよびポリオールとマレイン酸、フマル酸および/またはイタコン酸とからの不飽和ポリエステルである。

【0044】本発明のゴム混合物は、さらに、加硫促進剤を含むことができる。適当な加硫促進剤の例は、例えば、メルカブトベンゾトリアゾールおよびスルフェンアミド、グアニジン、チウラム、ジチオカルバメート、チオウレア、チオカルボネートおよびジチオホスフェートである。加硫促進剤である硫黄および硫黄ドナーまたはペルオキシド、あるいは、さらなる架橋剤、例えば、二量体2,4-トルイリデンジイソシアネート（=Desmodur TT）または1,4-ビス-1-エトキシヒドロヒノン（=架橋剤30/10）は、ゴムの合計重量基準で0.1~40重量%、好ましくは0.1~10重量%の量で用いられる。

【0045】本発明のゴム混合物の加硫は、100~2

50℃、好ましくは130~180℃の温度で、要すれば10~200パールの圧力下に行うことができる。

【0046】ゴム（A）、ゴムゲル（B）およびマスクビスマルカプタン（C）からなる本発明のゴム混合物は、種々の方法で用いることができる。

【0047】もちろん、固体の個々の成分を混合することができる。これに好適な装置は、例えば、ミル、密閉式ミキサー、または混合押出機である。しかしながら、非架橋ゴムまたは架橋ゴムのラテックスを組み合わせて

10 混合することも可能である。このように調製される本発明の混合物は、常套法において、蒸発、沈殿または凍結凝固（米国特許第2,187,146号参照）することにより単離することができる。本発明の混合物は、充填剤をラテックス混合物に混合し、統いて、混合物を処理することによりゴム/充填剤組成物として直接得ることができる。二重結合を含むゴム（A）、ゴムゲル（B）およびマスクビスマルカプタン（C）のゴム混合物と、さらなる充填剤および要すればゴム助剤とのさらなる混合は、常套の混合装置であるミル、密閉式ミキサーまたは混合押出し機において行うことができる。好ましい混合温度は50~180℃である。

【0048】本発明により製造することができるゴム加硫生成物は、賦形物品の製造、例えば、ケーブル被覆材料、ホース、駆動ベルト、コンベアベルト、ローラー被覆、タイヤ成分、特にタイヤトレッド、靴ソール、シリシングリング、および絶縁要素、ならびに膜の製造に好適である。

【0049】

【実施例】本発明を、以下の実施例によりさらに説明するが、実施例に限定されず、全ての部および%は特記しない限り重量基準である。

【0050】実施例1： SBRゲル/NRマスターバッチの調製

SBRゲル/NRマスターバッチを調製するために、SBRミクロゲルを含むラテックスを、まず、別に調製し、これを、NRラテックスと混合し、2つのラテックスの混合物を凝固する。

【0051】SBRゲルは、Polymer Late x GmbH（以前は、Bayer France、Port Jerome）からのBaystal 1357から出発して、ジクミルペルオキシドで架橋することにより調製する。Baystal 1357は、スチレン含量が22重量%であり固体含量が38重量%である非カルボキシル化SBRラテックスである。ゲル含量は75重量%であり、ゲル化内容物の膨潤指数は6.1（トルエン中の湿潤重量/乾燥重量）である。ラテックス粒子は、d₁₀=50nm、d₅₀=56nmおよびd₈₀=60nmの直径を有する。ラテックス粒子の密度は0.9281g/cm³である。SBRのガラス転移温度は-57℃である。

11

【0052】実施例2：ラテックス状のSBRゴムの架橋

ジクミルペルオキシド(DCP)で架橋するために、ラテックスを固体濃度30重量%まで希釈し、オートクレーブに導入する。DCPを室温で固体状態で添加する

(固体生成物を基準に1.5phr)。DCPは、ラテックスを60℃に加熱することにより溶融され、攪拌によりラテックス中に完全に分散させる。酸素を除去するために、反応器の内容物を攪拌下に60℃で蒸発させ、窒素を導入する。蒸発/N₂導入サイクルを3回繰り返す。その後、反応器を150℃まで加熱する。加熱中のラテックスのケーキングを避けるために、ジャケットと内部との温度差が10℃を超えないようにする。加熱後、内部温度を150℃以上で45分間維持する。その後、ラテックスを冷却し、Monodur布で濾過する。

【0053】ラテックスの粒子寸法は、DCPとの後架橋により、実際的に影響を受けない。ゲル含量は97.5%に増加し、密度は0.9717g/cm³に増加し、膨潤指数は5.4%に減少し、ガラス転移温度は-26.5℃に上昇する。

【0054】実施例3：SBRマスターバッチとしてのSBRミクロゲルの処理

ラテックスゴムマトリクス中でのミクロゲルの良好な分配を確保するために、ミクロゲルラテックスをNRマスターバッチとして処理し、NR/ミクロゲル重量比を50/50とする。

【0055】固体濃度が61重量%のTaytex(輸入元：Theodor Durrieu, Hamburg)を、NRマスターバッチ成分として用いる。

【0056】2つのラテックスを混合する前に、NRを基準として5重量%の5%Dresinate731溶液(Hercules製の不均化アビエチン酸のナトリウム塩)を、NRラテックスに添加する。その後、NRラテックスおよびカルボキシル化ゲルラテックスを激しい攪拌下に室温で10分間混合する。

【0057】ラテックス混合物の調製後、抗老化剤分散液を添加する。このために、アミン性抗老化剤の10%水性分散液を用いる。1kgの固体生成物の安定化のために以下のものを用いる：Vulkano x 4020(N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン/Bayer AG製)の分散液50g、NaOH 0.0913gおよびEmulsifier T1(部分的に水素化された獸脂脂肪酸/Procter & Gamble製)0.45gおよびOulu G

12

P331(非変性樹脂酸/Veitsiluto, Oulu)0.193g。

【0058】凝固のために、安定化されたラテックス混合物を、室温で電解質溶液中に攪拌して入れ、固体生成物1kgの凝固のために以下の溶液をまず導入する：水11リットル、塩化ナトリウム150g、硫酸アルミニウム(18結晶水)47g、Superfloc(1%)100gの電解質溶液。ゴム粒を、濾過し、約15リッターのLewatit水中に懸濁し、攪拌下に95℃に加熱することにより塩化物が無くなるまで合計で3回洗う。次に、ゴム粒を、減圧乾燥炉内で70℃で一定重量になるまで(約60時間)乾燥する。

【0059】実施例4：コンパウンドの調製、加硫および結果

以下の系列の混合物を、SBRゲルの前述のNRマスターバッチに基づき調製し、対応する加硫生成物の特性を決める。

【0060】混合物系列A

75phr SBRゲル含有のコンパウンド。1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンの添加により、ゲル含有コンパウンドのモジュラス水準が大きく増加することがわかる。

【0061】混合物系列B

60phr SBRゲル含有のコンパウンドにおいて、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンをビス(トリエトキシプロピルシリルジスルファン)と組み合わせることによりモジュラス水準のさらなる上昇が可能であるとわかる。加硫時間をかなり延ばす(160℃/2時間)ことにより、DIN摩耗のかなりの減少が達成される。

【0062】混合物系列C

1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンおよびビス(トリエトキシプロピルシリルジスルファン)の添加により、ゲル含量が50および40phrであっても、10MPaより大きなM₃₀₀値が達成され、これらの添加が、特に、Goodrich Flexometer試験における熱ビルトアップに好影響を有することがわかる。

【0063】SBR/NRマスターバッチに基づく種々のコンパウンド(phrで量を記載)を、以下のレシピに従って実験室密閉式ミキサーにおいて調製する。

【0064】混合物の成分を、表に示す順番で混合する。

【0065】

【表1】表1 混合物系列A

13

14

混合物番号:	1	2	3	4	5
天然ゴム、予め粉碎*	25	25	25	25	25
50重量% SBRミクロゲルのNRマ スター・パッチ	150	150	150	150	150
オゾン安定化ワックス**	1	1	1	1	1
ステアリン酸	3	3	3	3	3
酸化亜鉛	3	3	3	3	3
I P P D***	1	1	1	1	1
T M Q****	1	1	1	1	1
破壊	1.6	1.6	1.6	1.6	1
T B B S*****	1	2	1	1	1
架橋剤 I I *****	0	0	1	2	2

【0066】

* = TSR5、Defo700

** = Anilux(登録商標)654、Rheinchemie Rheinau G
mbH製

*** = Vulkanox(登録商標)4010NA、Bayer AG製

**** = Vulkanox(登録商標)HS、Bayer AG製

***** = Vulkanox(登録商標)NZ、Bayer AG製

***** = 試験生成物KA9188、Bayer AG製(Vulcurene)登録*

*商標)

【0067】混合物の加硫速度を、レオメーター実験において160℃で調べる。例えば t_{95} のような特性加熱時間、この手法により決める。加硫生成物の製造のための加硫時間として t_{95+5} を選択する。

【0068】

【表2】表2

混合物番号	1	2	3	4	5
加硫時間 [分]	14.6	15.2	15.4	15.7	15.8

【0069】前記コンパウンドに基づいて以下の試験結果を得る。

※【0070】

※【表3】表3

混合物番号:	1	2	3	4	5
引っ張り強さ [Mpa]	21.3	24	21	16	18
破断時伸び [%]	540	568	413	328	335
100%伸び時モジュラス [Mpa]	1.6	1.6	2.2	2.7	2.6
300%伸び時モジュラス [Mpa]	7.2	7.4	11.4	14.8	14.7
ショアA硬度、23℃	68	59	64	66	66
ショアA硬度、70℃	50	53	58	60	60
反撥弾性、23℃ [%]	37	38	38	39	39
反撥弾性、70℃ [%]	59	61	65	67	66
グレード40エメリーモール [mm³]	196	244	270	322	273
グレード60エメリーモール [mm³]	132	137	212	148	149

【0071】

【表4】表4：混合物系列B

混合物番号:	6	7	8
TSR5、Defo700	40	40	40
50重量% SBRミクロゲルのNRマスターバッチ	120	120	120
Antilux (登録商標) 654	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	3.0	3.0	3.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0
Vulkanox (登録商標) 4010NA	1.0	1.0	1.0
Vulkanox (登録商標) HS	1.0	1.0	1.0
Si69 (登録商標)	0	0	6
硫酸	1.6	1.6	1.6
Vulkacit (登録商標) NZ	1	1	1
KA9188	0	2	2

【0072】 Si69 (登録商標) = ビス (トリエトキシシリルプロピルジスルファン) / Degussa 製

*時間を、この方法により決める。加硫生成物の製造のための加硫時間として t_{95+5} を選択する。

【0073】 混合物の加硫速度を、レオメーター実験において 160°C で調べる。例えば t_{95} のような特性加熱 *20

【0074】

【表5】表5

混合物番号	6	7	8
加硫時間 [分]	16.5	15.6	16.0

【0075】 前記コンパウンドに基づいて以下の試験結果を得る。

※【0076】

※【表6】表6

混合物番号:	1	2	3
引っ張り強さ [Mpa]	25.4	21.3	14.3
破断時伸び [%]	627	403	267
100%伸び時モジュラス [Mpa]	1.5	2.5	3.6
300%伸び時モジュラス [Mpa]	6.1	12.6	—
ショアA硬度、23°C	57.9	64.1	68
ショアA硬度、70°C	51.4	58.5	63
反撥弾性、23°C [%]	40.8	41.3	48
反撥弾性、70°C [%]	63	68	73
グレード40エメリー摩耗 [mm³]	197	321	324
グレード60エメリー摩耗 [mm³]	121	163	126

【0077】 160°C で 2 時間加硫 (過加硫) 後、以下の試験結果が得られる。

【0078】

【表7】表7

17

18

混合物番号:	6	7	8
引っ張り強さ [Mpa]	21.8	18.7	14.6
破断時伸び [%]	632	400	292
100%伸び時モジュラス [Mpa]	1.6	2.3	3.2
300%伸び時モジュラス [Mpa]	5.4	10.7	—
ショアA硬度、23°C	57	62.5	64.2
ショアA硬度、70°C	50	57.8	61.7
反撥弾性、23°C [%]	37	42	49.3
反撥弾性、70°C [%]	50	68	71
グレード40エメリー摩耗 [mm³]	167	190	148
グレード60エメリー摩耗 [mm³]	136	95	65

【0079】

【表8】表8: 混合物系列C

混合物番号:	9	10	11	12
TSR5、Defo700	50	50	60	60
50重量%SBRミクロゲルのNRマスター 一バッチ	100	100	80	80
Antilux (登録商標) 654	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	3.0	3.0	3.0	3.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0
Vulkanox (登録商標) 4010N A	1.0	1.0	1.0	1.0
Vulkanox (登録商標) HS	1.0	1.0	1.0	1.0
Si69 (登録商標)	0	3	0	0
硫黄	1.6	1	1.6	1
Vulkacit (登録商標) NZ	1	1	1	1
KA9188	0	2	0	2

【0080】混合物の加硫速度を、レオメーター実験において160°Cで調べる。例えばt₉₅のような特性加熱時間と、この方法により決める。加硫生成物の製造のた*

*めの加硫時間としてt₉₅₊₅を選択する。

【0081】

【表9】表9

混合物番号:	9	10	11	12
加硫時間 [分]	15.2	19.8	19.6	20.2

【0082】前記コンパウンドに基づいて以下の試験結果を得る。

【0083】

【表10】表10

混合物番号:	9	10	11	12
引っ張り強さ [Mpa]	27.9	19.7	28	25.2
破断時伸び [%]	696	366	693	426
100%伸び時モジュラス [Mpa]	1.4	2.9	1.3	2.6
300%伸び時モジュラス [Mpa]	5.4	18.1	4.7	12.3
ショアA硬度、23°C	55	63	54	62
ショアA硬度、70°C	50	49	49	58
反撲弾性、23°C [%]	44	48	49	58
反撲弾性、70°C [%]	64	71	66	74
グレード40エメリー摩耗 [mm³]	171	227	171	220
グレード60エメリー摩耗 [mm³]	122	127	180	141

【0084】 Goodrich フレキソーメーター試験に * 【0085】

において前記加硫生成物を用いて以下の値を得た。 * 【表11】 表11

100°C/25分の試験	9	10	11	12
25分後のサンプルホルダーの温度 [°C]	108.3	105.7	107.2	104.9
試験中のフロー	0.5	-0.5	0.3	0
試験後の残留変形 [%]	2.4	0.8	1.6	0.8
25分後の試験サンプルの内部温度 [°C]	120.1	114.1	115.7	111.9

【0086】本発明の好ましい態様は、次のとおりである。

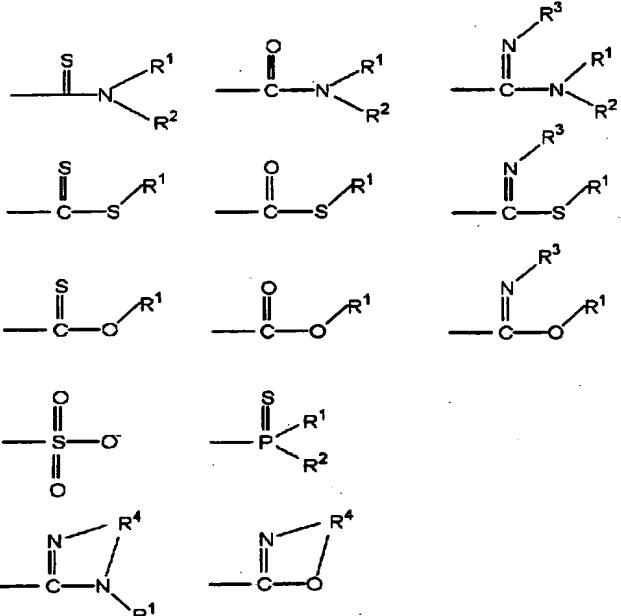
(イ) 前記ゴムケル (B) が二重結合を含むゴムに基づく請求項1に記載のゴム混合物。

【0087】(ロ) 前記マスク二官能メルカブタンが下記式で示される請求項1に記載のゴム混合物:

【化5】 $X-Su-Q-Sv-Y$

(式中、Qはスペーサー基を表し、uおよびvは独立して1~6であり、XおよびYは互いに独立して以下のものであり、

【化6】

ここで、R¹~R³はC₁~C₂₀アルキル、アラルキルまたはアリール基を表し、R⁴はQの意味を有する。

【0088】(ハ) 前記マスク二官能メルカブタン(C)が1, 6-ビス(N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンである前記(ロ)項に記載のゴム混合物。

(ニ) 前記ゴム物品が、ケーブル被覆材料、ホース、

50 駆動ベルト、コンベアベルト、靴ソール、シーリングリ

21

ング、絶縁要素および膜である請求項2に記載のゴム物品を製造する方法。

【0089】本発明を、説明のために以上に詳細に説明したが、この詳細は単にその説明のためのものであり、

特許請求の範囲により制限される場合を除き、本発明の精神および範囲から離れることなく当業者により変更を設け得ると解すべきである。